

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-297145

(P2003-297145A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003. 10. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 J 0 0 2
C 0 8 G 61/02		C 0 8 G 61/02	4 J 0 3 2
C 0 8 K 5/521		C 0 8 K 5/521	5 G 3 0 1
C 0 8 L 65/00		C 0 8 L 65/00	5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-353540(P2002-353540)

(22) 出願日 平成14年12月5日 (2002. 12. 5)

(31) 優先権主張番号 特願2002-19649(P2002-19649)

(32) 優先日 平成14年1月29日 (2002. 1. 29)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 吉村 研

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72) 発明者 上田 充

東京都江東区越中島1-3-17-603

(72) 発明者 佐々田 泰行

茨城県日立中丸町2-16-4

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質、それとリン酸類を含有する高分子電解質組成物及びそれらを用いた電池

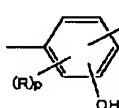
(57) 【要約】

【課題】 パーフルオロスルホン酸系、スルホン酸基を有する芳香族ポリエーテル系、フェノールスルホン酸系以外的高分子電解質を提供する。

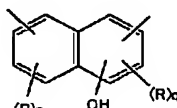
【解決手段】 下記一般式(1)で示されるフェノール性水酸基を有する高分子電解質。

$-(A)_n-(B)_m-$ (1)

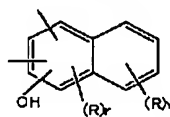
(式中、Aは、下式(2a)~(2d)



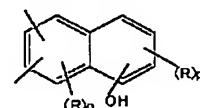
(2a)



(2b)

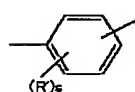


(2c)

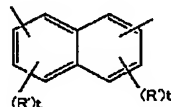


(2d)

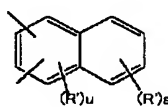
の群から選ばれるフェノール性水酸基を有する少なくとも1種の二価の芳香族基を表し、Bは、下式(3a)~(3c)



(3a)



(3b)



(3c)

の群から選ばれる少なくとも1種の二価の芳香族基を表す。n、mは繰返し単位の数を表し、nは80~100000の範囲であり、mは0~1000000の範囲である。)

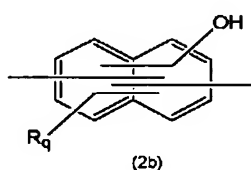
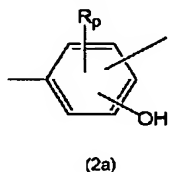
(2)

【特許請求の範囲】

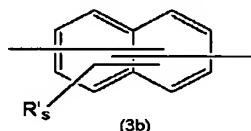
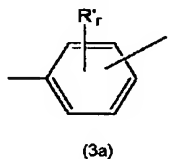
【請求項 1】 下記一般式 (1) で示されることを特徴とするフェノール性水酸基を有する高分子電解質。



(式中、Aは、下式 (2 a) ~ (2 b)



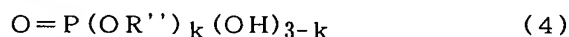
(Rは、水酸基、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、フェニル基またはハロゲンを表わし、Rが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。pは 0 ~ 3 の、qは 0 ~ 5 の整数を表す。)の群から選ばれるフェノール性水酸基を有する少なくとも 1 種の二価の芳香族基を表し、Bは、下式 (3 a) ~ (3 b)



(R'は、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、フェニル基、またはハロゲンを表わし、Rが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。rは 0 ~ 4 の、sは 0 ~ 6 の整数を表す。)の群から選ばれる少なくとも 1 種の二価の芳香族基を表す。m、nは繰返し単位の数を表し、nは 80 ~ 100000 の範囲であり、n個ずつある繰返し単位は同じであっても異なってもよく、mは 0 ~ 100000 の範囲でありm個ずつある繰返し単位は同じであっても異なってもよい。n個ずつある繰返し単位とm個ずつある繰返し単位は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、マルチブロック共重合体、またはグラフト共重合体のいずれの結合様式であってもよい。)

【請求項 2】 請求項 1 の高分子電解質を架橋してなることを特徴とする架橋高分子電解質。

【請求項 3】 請求項 1 の高分子電解質及び/又は請求項 2 の架橋高分子電解質と下記一般式 (4) で表わされるリン酸類とを含有することを特徴とする高分子電解質組成物。



(式中、R''は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基または炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表す。kは 0 ~ 2 を表す。kが 2 の場合、2 個ある R''は同一でも異なってもよい。)

【請求項 4】 請求項 1 記載の高分子電解質、請求項 2 記

2

載の架橋高分子電解質、請求項 3 記載の高分子電解質組成物から選ばれる少なくとも 1 種を用いてなる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質に関する、詳しくはフェノール性水酸基を有することを特徴とする高分子電解質に関するものである。

【0002】

- 10 【従来の技術】一次電池、二次電池、あるいは固体高分子型燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜としてイオン伝導性を有する高分子電解質が用いられている。例えば、イオン性解離基として、スルホン酸基を有するパーフルオロアルキルスルホン酸系の材料が、燃料電池の特性に優れることから従来より使用されてきている。しかしながらこの材料は非常に複雑な製造工程を必要とすること、非常に高価であることなどの問題が指摘されている。そこで、パーフルオロスルホン酸系の材料に替わり得る安価な高分子電解質の開発が近年活発化してきている。
- 20 30 40 50 例え、イオン性解離基として、スルホン酸基を有する芳香族ポリエーテル系等が提案されている(特表平 11-502249号公報、特開平 10-45913号公報、特開平 10-21943号公報)。一方、イオン性解離基として、スルホン酸基とフェノール性水酸基とを有し芳香環同士がメチレン鎖を介して結合したフェノールスルホン酸系材料等も古くから知られている(最新イオン交換、7頁、1950年発行、広川書店)。しかしながら、イオン性解離基として、フェノール性水酸基のみを有し、芳香環同士が直接結合した高分子電解質は知られていない。

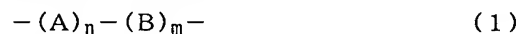
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、パーフルオロスルホン酸系、スルホン酸基を有する芳香族ポリエーテル系、フェノールスルホン酸系以外的高分子電解質を提供することにある。

【0004】

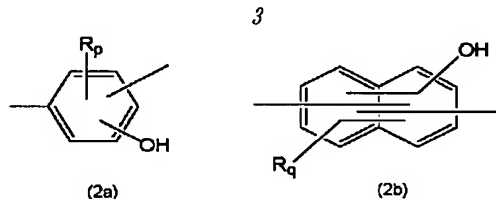
【課題を解決するための手段】本発明者らは、パーフルオロスルホン酸系、スルホン酸基を有する芳香族ポリエーテル系、フェノールスルホン酸系以外的高分子電解質を見出すべく鋭意研究を行った結果、フェノール性水酸基を有する特定の高分子が、意外にもイオン伝導性を示す等の高分子電解質としての特性を有することを見出すとともに、該高分子電解質とリン酸類とからなる高分子電解質組成物が一層優れたプロトン伝導性を示すことを見出し、本発明を完成した。

【0005】すなわち本発明は、①下記一般式 (1) で示されるフェノール性水酸基を有する高分子電解質を提供するものである。



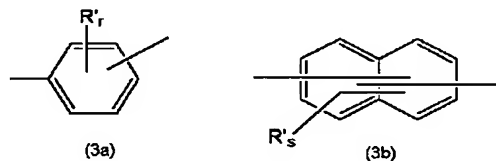
(式中、Aは、下式 (2 a) ~ (2 b)

(3)



(Rは、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～12のアラルキル基、フェニル基、またはハロゲンを表わし、Rが複数ある場合は、これらは同一でも異なっていてよい。pは0～3の、qは0～5の整数を表す。)の群から選ばれるフェノール性水酸基を有する少なくとも1種の二価の芳香族基を表し、Bは、下式(3a)～(3b)

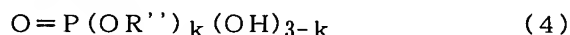
【0006】



(R'は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～12のアラルキル基、フェニル基、またはハロゲンを表わし、Rが複数ある場合は、これらは同一でも異なっていてよい。rは0～4の、sは0～6の整数を表す。)の群から選ばれる少なくとも1種の二価の芳香族基を表す。m、nは繰返し単位の数を表し、nは80～100000の範囲であり、n個ずつある繰返し単位は同じであっても異なっていてよく、mは0～100000の範囲でありm個ずつある繰返し単位は同じであっても異なっていてよい。n個ずつある繰返し単位とm個ずつある繰返し単位は、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、マルチブロック共重合体、またはグラフト共重合体のいずれの結合様式であってもよい。)

【0007】また②上記①の高分子電解質を架橋してなることを特徴とする架橋高分子電解質を提供するものである。

【0008】さらに、③上記①の高分子電解質及び/又は上記②の架橋高分子電解質と下記一般式(4)で表わされるリン酸類とを含有することを特徴とする高分子電解質組成物、および④上記①の高分子電解質、上記②の架橋高分子電解質、上記③の高分子電解質組成物から選ばれる少なくとも1種を用いてなる燃料電池を提供するものである。



(式中、R''は炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表す。kは0～2を表す。kが2の場合、2個あるR''は同一でも異なっていてよい。)

【0009】

4

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の高分子電解質(1)は、フェノール性水酸基を有するAの繰返し単位、すなわち繰返し単位として上記式(2a)～(2b)の群から選ばれるフェノール性水酸基を有する少なくとも1種の二価の芳香族基を有するものである。ここで、式(2a)～(2b)におけるRは、水酸基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～12のアラルキル基、フェニル基、またはハロゲンを表わし、Rが複数ある場合は、これらは同一でも異なっていてよい。pは0～3の、qは0～5の整数を表す。

【0010】炭素数1～6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。炭素数1～6のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基などのアルキル部分が上記アルキル基と同じアルキルであるアルコキシ基等が挙げられる。炭素数7～12のアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基等が挙げられ、ハロゲンとしては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0011】フェノール性水酸基を有する二価の芳香族基Aの代表例としては、例えば2-ヒドロキシ-1,4-フェニレン、2-ヒドロキシ-1,3-フェニレン、2,6-ジヒドロキシ-1,4-フェニレン、2,6-ジヒドロキシ-1,3-フェニレン、2,5-ジヒドロキシ-1,4-フェニレン、2,5-ジヒドロキシ-1,3-フェニレン、2-メチル-5-ヒドロキシ-1,4-フェニレン、2-エチル-5-ヒドロキシ-1,4-フェニレン、2-イソプロピル-5-ヒドロキシ-1,4-フェニレン、2-ブチル-5-ヒドロキシ-1,4-フェニレン、2-イソブチル-5-ヒドロキシ-1,4-フェニレン、2-プロピル-5-ヒドロキシ-1,4-フェニレン、2-ブチル-5-ヒドロキシ-1,4-フェニレン、2-イソブチル-5-ヒドロキシ-1,4-フェニレン、2-イソアミル-5-ヒドロキシ-1,4-フェニレンなどのフェノール性水酸基を有するフェニレン類、

【0012】2-ヒドロキシ-1,4-ナフチレン、3-ヒドロキシ-1,4-ナフチレン、5-ヒドロキシ-1,4-ナフチレン、6-ヒドロキシ-1,4-ナフチレン、7-ヒドロキシ-1,4-ナフチレン、8-ヒドロキシ-1,4-ナフチレン、2,3-ジヒドロキシ-1,4-ナフチレン、5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフチレン、2-ヒドロキシ-1,5-ナフチレン、3-ヒドロキシ-1,5-ナフチレン、4-ヒドロキシ-1,5-ナフチレン、6-ヒドロキシ-1,5-ナフチレン、7-ヒドロキシ-1,5-ナフチレン、8-ヒドロキシ-1,5-ナフチレン、2,6-ジヒドロキシ-

(4)

5

1, 5-ナフチレン、3, 7-ジヒドロキシ-1, 5-ナフチレン、4, 8-ジヒドロキシ-1, 5-ナフチレン、2-ヒドロキシ-1, 8-ナフチレン、3-ヒドロキシ-1, 8-ナフチレン、4-ヒドロキシ-1, 8-ナフチレン、5-ヒドロキシ-1, 8-ナフチレン、6-ヒドロキシ-1, 8-ナフチレン、7-ヒドロキシ-1, 8-ナフチレン、2, 3-ジヒドロキシ-1, 8-ナフチレン、4, 5-ジヒドロキシ-1, 8-ナフチレン、2, 7-ジヒドロキシ-1, 8-ナフチレン、1-ヒドロキシ-2, 6-ナフチレン、3-ヒドロキシ-2, 6-ナフチレン、4-ヒドロキシ-2, 6-ナフチレン、5-ヒドロキシ-2, 6-ナフチレン、7-ヒドロキシ-2, 6-ナフチレン、8-ヒドロキシ-2, 6-ナフチレン、1, 5-ジヒドロキシ-2, 6-ナフチレン、3, 7-ジヒドロキシ-2, 6-ナフチレン、4, 8-ジヒドロキシ-2, 6-ナフチレンなどの水酸基を有するナフチレン類などが挙げられる。これらの中では水酸基を有するナフチレン類が好ましく、より好ましくは2, 6-ジヒドロキシ-1, 5-ナフチレンである。

【0013】本発明の高分子電解質(1)は、フェノール性水酸基を有するAの繰返し単位の他に、Bの繰返し単位、すなわち前記式(3a)～(3b)の群から選ばれる少なくとも1種の二価の芳香族基である繰返し単位を有することもできる。ここで、式(3a)～(3b)におけるR'は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数7～12のアラルキル基、フェニル基、またはハロゲンを表わし、Rが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。rは0～4の、sは0～6の整数を表す。

【0014】炭素数1～6のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。炭素数1～6のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基などのアルキル部分が上記アルキル基と同じアルキルであるアルコキシ基等が挙げられる。炭素数7～12のアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基等が挙げられ、ハロゲンとしては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0015】かかる2価の芳香族基Bの代表例としては、例えば1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、2-メチル-1, 4-フェニレン、2-エチル-1, 4-フェニレン、2-イソプロピル-1, 4-フェニレン、2-ブチル-5-1, 4-フェニレン、2-イソブチル-1, 4-フェニレン、2-プロピル-1, 4-フェニレン、2-ペンチル-1, 4-フェニレン、2-イソペンチル-1, 4-フェニレン、2-イソアミル-1, 4-フェニレンなどのフェニレン類、1, 4-ナフチレ

6

ン、1, 5-ナフチレン、1, 8-ナフチレン、2, 6-ナフチレン、2, 7-ナフチレンなどのナフチレン類などが挙げられる。

【0016】また本発明の高分子電解質(1)は、上記のような繰返し単位を有するものであるが、その数n、mは、通常nが80～100000の範囲、mが0～100000の範囲であり、好ましくは、nが100～50000の範囲、mは0～50000の範囲であり、特に好ましくは、nは120から10000の範囲、mは0～10000の範囲である。n個ずつある繰返し単位は同じであっても異なってもよく、m個ずつある繰返し単位も同じであっても異なってもよい。nはmよりも大きいことが望ましい。また、n個ずつある繰返し単位とm個ずつある繰返し単位は、どのような結合様式でもよく、例えば、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、マルチブロック共重合体、またはグラフト共重合体などが挙げられる。

【0017】上記のような高分子電解質は、例えば、グリニヤ試薬とハロゲン化アルキルをカップリングして得る方法、酸化重合法、yamamoto重合法等の公知の方法を用いて製造することができる(例えば、マクマリー有機化学(上)第4版(東京化学同人)296頁(1992)、Polym. Prep. Japan, Vol. 48, 309 (1999)、J. Org. Chem., 64, 2264 (1999)、J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., 37, 3702 (1999)、特開平5-70565など)。ナフチレン基を有する電解質は酸化重合法、フェニレン基を有する電解質はyamamoto重合法で製造することが好ましく、これらの方法によれば分子量の高い電解質が得られ、後述のように強度が高められた電解質膜を製造し得る。

【0018】先ず酸化重合法によりナフチレン基を有する高分子電解質を製造場合について説明する。モノマーとしては、例えば、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、5, 8-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3, 7-ジヒドロキシナフタレン、4, 8-ジヒドロキシナフタレン、4, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 8-ジヒドロキシナフタレンなどが挙げられる。これらのモノマーは、前記繰返し単位の説明において示したと同様の置換基を有していてもよく、またこれらのモノマーは2種以上の混合物であってもよい。なお、モノマー中に副反応を起こす基を有する場合、例えばナフタレンの1位、5位等に水酸基を有する場合にはこの基を例えばアルコキシ基、シロキシ基、エステル基などで保護するという公知の保護方法を用いて、水酸基を保護して用いることができる。この場合は重合後に公知の方法により保護基を除去

(5)

7

することにより目的物が得られる。

【0019】酸化重合においては、通常触媒が用いられる。かかる触媒としては、公知の触媒系を用いることも可能である。例えば、金属ハロゲン化物、または金属ハロゲン化物／アミン錯体等が用いられる。ここで金属ハロゲン化物としては例えば、銅、鉄、バナジウム、またはクロムなどの金属の1価、2価、または3価のハロゲン化物を用いることができる。アミンとしては例えば、ピリジン、ルチジン、2-メチルイミダゾール、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミンなどのアミンを用いることができる。金属ハロゲン化物／アミン錯体は溶媒中、酸素存在下で金属ハロゲン化物とアミンを混合することによって製造することが可能であり、金属ハロゲン化物とアミンの混合モル比は、例えば金属ハロゲン化物／アミン=1/0.1~1/200、好ましくは0.3~100程度である。

【0020】また塩化鉄を用いることもできる (Polym. Prep. Japan, Vol. 48, 309 (1999))。さらに銅／アミン触媒系を用いる (J. Org. Chem., 64, 2264 (1999)、J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., 37, 3702 (1999)) ことにより、重合体の分子量を高めることができ、後述のフィルム強度をさらに高める目的においても好ましい。

【0021】酸化重合における溶媒としては、触媒が被毒を受けない溶媒であれば特に制限なしに使用することができる。かかる溶媒としては例えば、炭化水素溶媒、エーテル系溶媒、またはアルコール類などが挙げられる。ここで、炭化水素系溶媒としては、例えばトルエン、ベンゼン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ナフタリン、テトラリンなどが挙げられる。エーテル系溶媒としては、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジフェニルエーテル、tert-ブチルメチルエーテルなどが挙げられる。アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、2-メトキシエタノールなどが挙げられる。

【0022】酸化重合における反応温度は、通常-100℃~100℃、好ましくは-50~50℃程度である。また共重合体を製造する場合にはモノマーを2種類以上混合して重合する方法や、1種類のモノマーを重合した後に2種類のモノマーを添加する方法などが挙げられる。これらの方法を用い、または組み合わせることにより、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、マルチブロック共重合体、グラフト共重合体などを製造することが可能である。

【0023】次に、yamamoto重合法によりフェニレン基を有する高分子電解質の製造方法について説明する。モノマーとしては例えば、ヒドロキシ基が置換し

8

たジハロゲン化アリールが通常用いられる。その代表例としては、例えば1,4-ジクロロ-2-ヒドロキシベンゼン、1,4-ジブromo-2-ヒドロキシベンゼン、1,3-ジクロロ-4-ヒドロキシベンゼン、1,3-ジクロロ-5-ヒドロキシベンゼン、1,3-ジブromo-4-ヒドロキシベンゼン、1,3-ジブromo-5-ヒドロキシベンゼン、1,4-ジクロロ-2,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジブromo-2,3-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジクロロ-2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジブromo-2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジクロロ-1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジブromo-2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジクロロ-1,8-ジヒドロキシナフタレン、

【0024】2,7-ジブromo-1,8-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジクロロ-2,2'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジクロロ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジブromo-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2'-ジブromo-4,4'-ジヒドロキシビフェニルなどが挙げられる。これらのモノマーは前記繰り返し単位の説明において示したと同様の置換基を有していてもよく、またこれらのモノマーは2種類以上の混合物であってもよい。なお、モノマー中に副反応を起こしうる水酸基を有する場合にはこの基を例えばアルコキシ基、シロキシ基、エステル基などで保護するという公知の保護方法を用いて、水酸基を保護して用いることができる。この場合は重合後に公知の方法により保護基を除去することにより目的物が得られる。

【0025】共重合体を製造する場合にはモノマーを2種類以上混合して重合する方法や、1種類のモノマーを重合した後に2種類のモノマーを添加する方法などが挙げられる。これらの方法を用い、または組み合わせることにより、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体、マルチブロック共重合体、またはグラフト共重合体などを製造することが可能である。ここで、共重合体を製造するために使用されるコモノマーとしては、上に挙げたモノマーの他に、1,4-ジクロロベンゼン、1,4-ジブromoベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,3-ジブromoベンゼン、1,4-ジクロロナフタレン、1,4-ジブromoナフタレン、1,5-ジクロロナフタレン、1,5-ジブromoナフタレン、2,6-ジクロロナフタレン、2,6-ジブromoナフタレン、2,7-ジクロロナフタレン、2,7-ジブromoナフタレン、4,4'-ジクロロビフェニル、4,4'-ジブromoビフェニル、2,2'-ジクロロビフェニル、2,2'-ジブromoビフェニルなどが挙げられる。これらのモノマーは、前記繰り返し単位の説明において示したと

(6)

9

同様の置換基を有していてもよく、またこれらのモノマーは2種以上の混合物であってもよい。

【0026】yamamoto重合法においては、通常触媒が用いられる。かかる触媒としては、例えばゼロ価のニッケル化合物、なかでもトリス(2, 2'-ビピリジン)ニッケルプロマイド、ジプロモビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルなどが好ましく使用される(特開平5-70565) また溶媒として、例えば炭化水素溶媒、エーテル系溶媒、アミド系溶媒、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドなどを用いることができる。ここで炭化水素系溶媒としてはトルエン、ベンゼン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ナフタリン、テトラリンなどが挙げられる。エーテル系溶媒としては例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジフェニルエーテル、tert-ブチルメチルエーテルなどが挙げられる。アミド系溶媒としてはN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

【0027】yamamoto重合法においては、反応温度は特に制限はないが、0℃~100℃が好ましい。

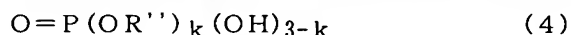
【0028】かくして、本発明の高分子電解質(1)が製造されるが、このものは、フィルムの形態とすることもできる。かかる形態のものは、燃料電池等の電気化学デバイスの隔膜として通常使用される。フィルムを製造する方法に特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法(溶液キャスト法)が好ましく使用される。具体的には、高分子電解質を適当な溶媒に溶解し、その溶液をガラス板等の上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜される。製膜に用いる溶媒は、高分子を溶解可能であり、その後除去し得るものであるならば特に制限はなく、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、あるいはジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。これらは単独で用いることもできるが、必要に応じて2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。中でも、ジメチルホルムアミド、2-メトキシエタノール、アルカリ性水溶液がポリマーの溶解性が高く好ましい。

【0029】フィルムの厚みは、特に制限はないが10~300μmが好ましい。10μmより薄いフィルムでは実用的な強度が十分でない場合があり、300μmより厚いフィルムでは膜抵抗が大きくなり電気化学デバイ

10

スの特性が不足する場合がある。膜厚は溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。またフィルムの各種物性改良等を目的として、通常の高分子電解質に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等の添加剤を本発明の高分子電解質に添加することができる。また、同一溶剤に混合共キャストする方法により、他のポリマーを本発明の高分子と複合アロイ化することも可能である。

【0030】高分子電解質用の添加剤において、イオン伝導性の向上などを目的として、低分子電解質や酸化合物、あるいは他のイオン伝導性高分子を添加したり、さらには溶媒を含浸させたりすることができる。本発明において添加できる低分子化合物には特に制限はないが、イオン伝導性を向上させる観点からは下記一般式(4)で表わされるリン酸化合物を添加することが好ましい。



(式中、R''は炭素数1~6のアルキル基または炭素数6~12のアリール基を表す。kは0~2を表す。kが2の場合、2個あるR''は同一でも異なってもよい。)ここで、式(4)中、kは、0または1であることが好ましく、より好ましくは0である。kが1または2である場合、R''は、アルキル基であることが好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル、n-ブチル、1-ブチル、sec-ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル等の直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基が挙げられる。プロトン伝導性の観点からは、メチル、エチル、プロピル、i-プロピル等の炭素数1~3のアルキルが好ましい。アルキル基は、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基などの基を有していても良い。

【0031】アリール基としてはフェニル基、トリル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基等のアルキル置換フェニル基、プロモフェニル基等のハロゲン置換フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ニトロフェニル基、クロロフェニル基等が挙げられる。

【0032】R''がアルキル基で、kが1のリン酸類としては、例えばリン酸モノメチルエステル、リン酸モノエチルエステル、リン酸モノn-プロピルエステル、リン酸モノイソプロピルエステル、リン酸モノn-ブチルエステル、リン酸モノイソブチルエステル、リン酸モノsec-ブチルエステル、リン酸モノtert-ブチルエステル、リン酸モノn-ペンチルエステル、リン酸モノ(1-メチルブチル)エステル、リン酸モノ(2-メチルブチル)エステル、リン酸モノ(3-メチルブチル)エステル、リン酸モノ(1, 1-ジメチルプロピル)エステル、リン酸モノ(2, 2-ジメチルプロピル)エステル、リン酸モノ(1, 2-ジメチルプロピル)エステル、リン酸モノn-ヘキシルエステル、リン酸モノ(2-メチルペンチル)エステル、リン酸モノ

(7)

11

(3-メチルペンチル) エステルなどがあげられる。

【0033】R'がアルキル基で、kが2のリン酸類としては、例えばリン酸ジメチルエステル、リン酸ジエチルエステル、リン酸ジ*n*-プロピルエステル、リン酸ジイソプロピルエステル、リン酸ジ*n*-ブチルエステル、リン酸ジイソブチルエステル、リン酸ジ*sec*-ブチルエステル、リン酸ジ*tert*-ブチルエステル、リン酸ジ*n*-ペンチルエステル、リン酸ジ(1-メチルブチル)エステル、リン酸ジ(2-メチルブチル)エステル、リン酸ジ(3-メチルブチル)エステル、リン酸ジ(1, 1-ジメチルプロピル)エステル、リン酸ジ(2, 2-ジメチルプロピル)エステル、リン酸ジ(1, 2-ジメチルプロピル)エステル、リン酸のジ*n*-ヘキシルエステル、リン酸ジ(2-メチルペンチル)エステル、リン酸ジ(3-メチルペンチル)エステルが挙げられる。

【0034】これらkが1または2の場合では、中でも、プロトン伝導度等の点で、リン酸モノメチルエステル、リン酸モノエチルエステル、リン酸モノ*n*-プロピルエステル、リン酸モノイソプロピルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸ジエチルエステル、リン酸ジ*n*-プロピルエステル、リン酸ジイソプロピルエステルまたはその混合物が好ましく、リン酸モノエチルエステル、リン酸モノ*n*-プロピルエステル、リン酸モノイソプロピルエステル、リン酸ジエチルエステル、リン酸ジ*n*-プロピルエステル、リン酸ジイソプロピルエステルまたはその混合物がより好ましく、リン酸モノイソプロピルエステル、リン酸ジイソプロピルエステルまたはその混合物が特に好ましい。

【0035】R'がアリール基で、kが1のリン酸類としては、例えばリン酸モノフェニルエステル、リン酸モノトリルエステル、リン酸モノエチルフェニルエステル、リン酸モノイソプロピルフェニルエステル、リン酸モノナフチルエステル、リン酸モノアントリルエステル、リン酸モノフェナントリルエステル、リン酸モノニトロフェニルエステル、リン酸モノクロロフェニルエステル、リン酸モノプロモフェニルエステルなどがあげられる。

【0036】R'がアリール基で、kが2のリン酸類としては、リン酸ジフェニルエステル、リン酸ジトリルエステル、リン酸ジ(エチルフェニル)エステル、リン酸ジ(イソプロピルフェニル)エステル、リン酸ジナフチルエステル、リン酸ジアントリルエステル、リン酸ジフェナントリルエステル、リン酸ジ(ニトロフェニル)エステル、リン酸ジ(クロロフェニル)エステル、リン酸ジ(プロモフェニル)エステルなどが挙げられる。kが0の場合、(4)はオルトリン酸を表す。

【0037】上記のようなリン酸類の添加量としては、例えば高分子電解質に対して、通常0.001~10重量倍、好ましくは0.01~5重量倍、特に好ましくは

12

0.05~2重量倍である。リン酸エステルが過少のときは、十分にプロトン伝導度向上に寄与できない場合があり、また過大のときは、フィルム強度が低下し、燃料電池用プロトン伝導膜としての使用が困難となることがある。高分子電解質にリン酸類を含有させる方法は、①高分子電解質の溶液にリン酸類を添加する方法、②例えば前述の方法により製造された高分子電解質のフィルムをリン酸類溶液に浸漬処理する方法などがあげられる。

【0038】また本発明においては、上記のような添加剤の他に、燃料電池用途では他に水管理を容易にするために、無機あるいは有機の微粒子を保水剤として添加する事も知られており、これらは本発明の目的に反しない限り使用できる。本発明の高分子電解質は、これを架橋して使用することもできる。例えば、本発明の高分子電解質からなるフィルムを、架橋剤を使用する方法や電子線・放射線などを照射する方法などにより架橋することにより、フィルムの機械的強度などを向上し得る。

【0039】架橋剤を使用して架橋させる方法としては、例えば本発明の高分子電解質と架橋剤を溶媒中に溶解させておいて、前述のキャスト製膜によりフィルムを得、加熱や光を照射するなどの架橋を促進させる方法により、架橋させる方法などを挙げることができる。架橋剤としては分子内に2つ以上の官能基を有するものが使用でき、官能基としては、例えばヒドロキシアルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、アリル基などを使用することができる。このような架橋剤としては、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)フェノール、2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-*p*-クレゾール、1, 3-ビス(ハロゲン化メチル)ベンゼン、1, 4-ビス(ハロゲン化メチル)ベンゼン、2, 6-ビス(ハロゲン化メチル)フェノール、2, 6-ビス(ハロゲン化メチル)-*p*-クレゾール、1, 3-ビス(アリル)ベンゼン、1, 4-ビス(アリル)ベンゼン、2, 6-ビス(アリル)フェノール、2, 6-ビス(アリル)-*p*-クレゾールなどを挙げることができる。ハロゲンとしては塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。これらの架橋剤の中で好ましくは1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)フェノール、2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-*p*-クレゾールであり、特に好ましくは2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-*p*-クレゾールである。

【0040】高分子電解質と架橋剤の溶液中に架橋を促進させる触媒を用いることも可能であり、例えば酸触媒、塩基触媒などが使用される。酸触媒としてはメタンスルホン酸、エタンスルホン酸などの脂肪族スルホン酸、ベンゼンスルホン酸などの芳香族スルホン酸、酢酸などの脂肪族カルボン酸、安息香酸などの芳香族スルホン酸な

(8)

13

どが挙げられる。塩基触媒としては例えばトリエチルアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンなどの脂肪族アミン、ピリジンなどの芳香族アミンなどが挙げられる。加熱して架橋反応を促進させる場合の温度は通常 50 ~ 200℃程度、好ましくは 80℃ ~ 150℃程度である。加熱時間は通常 1 ~ 1000 分程度、好ましくは 60 ~ 600 分程度である。ここで、架橋反応の進行は処理前後の膜の溶解性を調べることで判断が可能である。処理前に溶解していた膜が処理後に不溶化していれば、架橋反応が進行していると判断できる。

【0041】また本発明の高分子電解質は、多孔性のフィルムやシートに含浸複合化して使用することも可能である。使用する多孔性のフィルムやシートとは、高分子電解質を含浸する母材となるものであり、高分子電解質の強度や柔軟性、耐久性のさらなる向上のために使用される。そのため、上記使用目的を満たすものであればその形状や材質によらず用いる事ができるが、固体高分子型燃料電池の隔膜として良好に使用することを念頭に置いた場合、多孔膜の形状としては膜厚 1 ~ 100 μm、好ましくは 3 ~ 30 μm、さらに好ましくは 5 ~ 20 μm、孔径は 0.01 ~ 10 μm、好ましくは 0.02 ~ 7 μm、空隙率は 20 ~ 98%、好ましくは 30 ~ 95% である。多孔膜の膜厚が薄すぎると複合化後の強度補強の効果あるいは、柔軟性や耐久性を付与するといった補強効果が不十分となり、ガス漏れ（クロスリーク）が発生しやすくなる。膜厚が厚すぎると電気抵抗が高くなり、得られた複合膜が固体高分子型燃料電池の隔膜として好ましくない。孔径が小さすぎると高分子電解質の含浸が非常に困難となり、大きすぎると高分子電解質への補強効果が弱くなる。空隙率が小さすぎると高分子電解質膜としての抵抗が大きくなり、大きすぎると一般に多孔膜自体の強度が弱くなり補強効果が得にくくなる。

【0042】このような多孔膜の材質としては、耐熱性の観点や、物理的強度の補強効果を鑑みれば、脂肪族系高分子または、含フッ素高分子が好ましい。ここで、好適に使用できる脂肪族系高分子としてはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なおここで言うポリエチレンはポリエチレンの結晶構造を有するエチレン系のポリマーであり、例えばエチレンと他のモノマーとの共重合体をも含み、具体的には直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）と称されるエチレンと α-オレフィンとの共重合体などを含む。またここでいうポリプロピレンはポリプロピレンの結晶構造を有するプロピレン系のポリマーであり、一般に使用されているプロピレン系ブロック共重合体、ランダム共重合体など（これらはエチレンや 1-ブテンなどとの共重合体である）を含むものである。

【0043】また、含フッ素高分子としては、分子内に

14

炭素-フッ素結合を少なくとも 1 個有する公知の熱可塑性樹脂が制限なく使用される。通常は、脂肪族系高分子の水素原子のすべてまたは大部分がフッ素原子によって置換された構造のものが好適に使用される。好適に使用できるフッ素系樹脂を例示すれば、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリ（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルエーテル）、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。このうち、本発明では、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ（テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン）が好ましく、特にポリテトラフルオロエチレンが好ましい。また、これらのフッ素系樹脂は、機械的強度の良好さから平均分子量が 10 万以上のものが好ましい。

【0044】このような多孔膜と高分子電解質との複合化方法に特に制限は無く、高分子電解質溶液中に多孔膜を含浸し、多孔膜を取り出した後に溶媒を乾燥させて複合膜を得る方法や、高分子電解質溶液を多孔膜に塗布し、溶媒を乾燥させて複合膜を得る方法、多孔膜に減圧下で高分子電解質溶液を接触させ、その後常圧に戻す事で溶液を多孔膜空隙内に含浸させ、溶媒を乾燥させて複合膜を得る方法、等が複合化方法として例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0045】本発明における高分子電解質が伝導できるイオンとしては、様々なイオンを挙げることが可能であるが、好ましくはプロトン、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオンなどのカチオンであり、さらに好ましくはプロトン、リチウムイオンである。

【0046】次に本発明の燃料電池について説明する。本発明の燃料電池は、高分子電解質フィルムの両面に、触媒および集電体としての導電性物質を接合することにより製造することができる。該触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものをを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられ、好ましく用いられる。集電体としての導電性物質に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれをイオン伝導性高分子フィルムと接合させる方法については、例えば、J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology, 135 (9), 2209 (198

(9)

15

8) に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

【0047】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなら限定されるものではない。なお、プロトン伝導度測定は、恒温槽中80℃で1287型高性能ポテンショ／ガルバノスタット（ソーラトロン社製）及び1260型インピーダンス・ゲイン／フェースアナライザ（ソーラトロン社製）を用いて、相対湿度90%（90%RH）、相対湿度70%（70%RH）および相対湿度50%（50%RH）において交流インピーダンス法で測定した。

【0048】実施例1

(a) ポリ(2, 6-ジヒドロキシー-1, 5-ナフチレン)の合成
500ml三角フラスコに塩化第一銅12.0mg（0.12mmol）、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン14.0mg（0.12mmol）、2-エトキシエタノール60mlを入れ大気下、室温で30分間攪拌した。次いで2, 6-ジヒドロキシナフタレン2.11g（13.2mmol）を加えて大気下、室温で90h攪拌を行った。攪拌後、反応液を1N-HClに投入して重合体を析出させ、ろ過、乾燥を行って重合体2.20g得た。得られたポリマーは¹³C-NMR、¹H-NMR測定の結果、ポリ(2, 6-ジヒドロキシー-1, 5-ナフチレン) (A) であることが確認された。DMAcを展開溶媒としたGPC測定による分子量の測定結果、数平均分子量はポリスチレン換算で27000であった。得られたポリ(2, 6-ジヒドロキシー-1, 5-ナフチレン)をジメチルホルムアミドに約10重量%の濃度で溶解し、シャーレに流延し、*

16

* 80℃で乾燥して溶媒を除去することにより、厚さ211μmの強靱なフィルムが得られた。フィルムのプロトン伝導度を表1に示す。

【0049】実施例2

実施例1で得られた(A) 0.200gをDMF 3mlに溶解させ、さらにリン酸水溶液(85重量%)を0.146g加え完全に混合した。得られた混合液をシャーレに流延し、80℃で12時間乾燥させることにより178μmの強靱なフィルム(B)が得られた。フィルムのプロトン伝導度を、表1に示す。

【0050】実施例3

実施例1で得られた(A) 0.300gおよび2, 6-ジヒドロキシメチル-4-クレゾール0.033gをDMF 6mlに溶解させ、均一溶液とした。これにメタンスルホン酸を0.05g加えて、シャーレに流延した。これを80℃で乾燥して溶媒を除去し、さらに130℃で3時間加熱した後、室温で1N水酸化ナトリウム水溶液、次いで1N塩酸で洗浄して85μmの強靱なフィルム(C)を得た。得られたフィルムはDMFに不溶であり、架橋反応していることが確認された。フィルムのプロトン伝導度を、表1に示す。

【0051】実施例4

実施例3で得られたフィルム(C)をリン酸85wt%溶液に一晩浸漬した。これを取り出し後、フィルムの表面に付着しているリン酸を水洗いで取り除き、乾燥することによりフィルム(D)を得た。浸漬前後のフィルム重量の増加量から計算したリン酸含量は5.5重量%であった。フィルム(D)のプロトン伝導度を、表1に示す。

【0052】

【表1】

	プロトン伝導度(S/cm)		
	90%RH	70%RH	50%RH
実施例1	2.1X10 ⁻³	1.6X10 ⁻⁴	
実施例2	6.0X10 ⁻²	4.0X10 ⁻²	5.2X10 ⁻³
実施例3	1.5X10 ⁻³	2.4X10 ⁻⁴	
実施例4	4.7X10 ⁻³	3.6X10 ⁻³	1.4X10 ⁻³

【0053】実施例5 燃料電池特性評価

市販の白金担持炭素微粒子（白金担持量=30wt%）10mgをNafion（アルドリッチ社製、5wt%、アルコール／水混合溶液）0.1mlと混合してペースト状とし、5cm²の多孔質性のカーボン織布に塗

布し、これを乾燥して電極を作成した。このようにして作成した電極を2枚用い、実施例4で得られたフィルム(D)の両面に1枚ずつ接合した。該接合体の一方の面に0.1MPaの加湿酸素ガスを、もう一方の面に0.1MPaの加湿水素ガスを流し、該接合体を80℃に保

(10)

17

ち、その発電特性を測定した。電流密度が 100 mA/cm^2 の時のセル電圧は 0.71 V 、電圧が 0.25 V の時の電流密度は、 350 mA/cm^2 であった。
【0054】

18

【発明の効果】本発明によれば、パーフルオロスルホン酸系、スルホン酸基を有する芳香族ポリエーテル系、フェノールスルホン酸系以外の高分子電解質を提供し得る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マ-ド (参考)

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

Fターム(参考) 4J002 CE001 EW046 EW056 GQ02
4J032 CA03 CA04 CA12 CB04 CD01
CD07 CG01
5G301 CA30 CD01
5H026 AA06 BB10 EE18 HH05

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

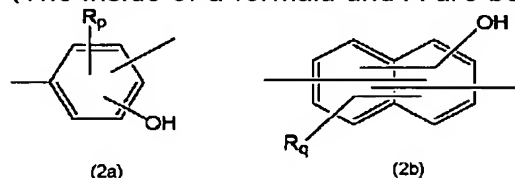
CLAIMS

[Claim(s)]

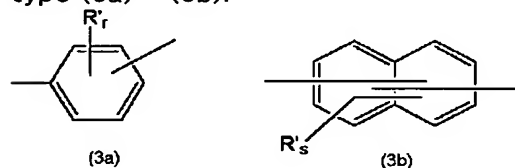
[Claim 1] The polyelectrolyte which has the phenolic hydroxyl group characterized by what is shown by the following general formula (1).

-(A)_n-(B)_m- (1)

(The inside of a formula and A are bottom type (2a) - (2b).)



(When R expresses a hydroxyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, the aralkyl radical of carbon numbers 7-12, a phenyl group, or a halogen and there is two or more R, even if these are the same, they may differ.) In p, 0-3q express the integer of 0-5. Expressing the aromatic series radical of at least one sort of bivalence which has the phenolic hydroxyl group chosen from a group, B is bottom type (3a) - (3b).



(When R' expresses the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, the aralkyl radical of carbon numbers 7-12, a phenyl group, or a halogen and there is two or more R, even if these are the same, they may differ.) In r, 0-4s express the integer of 0-6. The aromatic series radical of at least one sort of bivalence chosen from a group is expressed. m and n express the number of repeating units, and the range of n is 80-100000, even if every n of a certain repeat unit are the same, you may differ, the range of m is 0-100000, and even if a certain repeat unit is the same, they may differ m pieces at a time. Every n of a certain repeat unit may be which joint format of a block copolymer, a random copolymer, an alternating copolymer, a multi-block copolymer, or a graft copolymer at a time with some m repeat units.

[Claim 2] The crosslinked polymer electrolyte characterized by coming to construct a bridge in the polyelectrolyte of claim 1.

[Claim 3] The polyelectrolyte constituent characterized by containing the phosphoric acids expressed with the polyelectrolyte of claim 1 and/or the crosslinked polymer electrolyte of claim 2, and the following general formula (4).

$O=P(OR'')_k(OH)_{3-k}$ (4)

(R'' expresses the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the aryl group of carbon numbers 6-12 among a formula.) k expresses 0-2. When k is 2, even if two R'' is the same, they may differ.

[Claim 4] The fuel cell which comes to use at least one sort chosen from a polyelectrolyte according to claim 1, a crosslinked polymer electrolyte according to claim 2, and a polyelectrolyte constituent according to claim 3.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polyelectrolyte which is related with a polyelectrolyte and which is characterized by having a phenolic hydroxyl group in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polyelectrolyte which has ion conductivity as a diaphragm of electrochemistry devices, such as a primary cell, a rechargeable battery, or a polymer electrolyte fuel cell, is used. For example, as an ionicity dissociable group, since the ingredient of the perfluoroalkyl sulfonic-acid system which has a sulfonic group is excellent in the property of a fuel cell, it has been used from before. However, problems, such as that this ingredient needs a very complicated production process and a dramatically expensive thing, are pointed out. Then, development of the cheap polyelectrolyte which can be replaced with the ingredient of a perfluoro sulfonic-acid system has been activating in recent years. For example, the aromatic series polyether system which has a sulfonic group is proposed as an ionicity dissociable group (the Patent Publication Heisei No. 502249 [11 to] official report, JP,10-45913,A, JP,10-21943,A). The phenolsulfonic acid system ingredient which has a sulfonic group and a phenolic hydroxyl group and rings combined through the methylene chain as an ionicity dissociable group on the other hand is known for many years (the newest ion exchange, 7 pages, the 1950 issuance, Hirokawa bookstore). However, as an ionicity dissociable group, it has only a phenolic hydroxyl group and the polyelectrolyte which rings coupled directly is not known.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is to offer polyelectrolytes other than a perfluoro sulfonic-acid system, the aromatic series polyether system which has a sulfonic group, and a phenolsulfonic acid system.

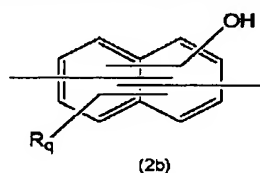
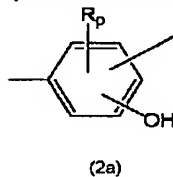
[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly so that this invention persons may find out polyelectrolytes other than a perfluoro sulfonic-acid system, the aromatic series polyether system which has a sulfonic group, and a phenolsulfonic acid system, while the specific macromolecule which has a phenolic hydroxyl group found out having a property as a polyelectrolyte, like ion conductivity is shown also unexpectedly, the polyelectrolyte constituent which consists of this polyelectrolyte and phosphoric acids completed a header and this invention for the further excellent proton conductivity being shown.

[0005] That is, this invention offers the polyelectrolyte which has the phenolic hydroxyl group shown by the ** following general formula (1).

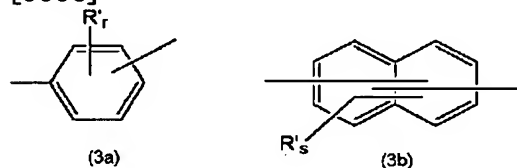
-(A)_n-(B)_m- (1)

(The inside of a formula and A are bottom type (2a) - (2b).)



(When R expresses a hydroxyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, the aralkyl radical of carbon numbers 7-12, a phenyl group, or a halogen and there is two or more R, even if these are the same, they may differ.) In p, 0-3q express the integer of 0-5. Expressing the aromatic series radical of at least one sort of bivalence which has the phenolic hydroxyl group chosen from a group, B is bottom type (3a) - (3b).

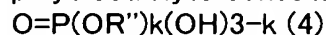
[0006]



(When R' expresses the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, the aralkyl radical of carbon numbers 7-12, a phenyl group, or a halogen and there is two or more R, even if these are the same, they may differ.) In r, 0-4s express the integer of 0-6. The aromatic series radical of at least one sort of bivalence chosen from a group is expressed. m and n express the number of repeating units, and the range of n is 80-100000, even if every n of a certain repeat unit are the same, you may differ, the range of m is 0-100000, and even if a certain repeat unit is the same, they may differ m pieces at a time. Every n of a certain repeat unit may be which joint format of a block copolymer, a random copolymer, an alternating copolymer, a multi-block copolymer, or a graft copolymer at a time with some m repeat units.

[0007] Moreover, the crosslinked polymer electrolyte characterized by coming to construct a bridge in the polyelectrolyte of the ** above-mentioned ** is offered.

[0008] Furthermore, the fuel cell which comes to use at least one sort chosen from the polyelectrolyte constituent characterized by containing the phosphoric acids expressed with the polyelectrolyte of the ** above-mentioned ** and/or the crosslinked polymer electrolyte of the above-mentioned **, and the following general formula (4) and the polyelectrolyte of the ** above-mentioned **, the crosslinked polymer electrolyte of the above-mentioned **, and the polyelectrolyte constituent of the above-mentioned ** is offered.



(R'' expresses the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the aryl group of carbon numbers 6-12 among a formula.) k expresses 0-2. When k is 2, even if two R'' is the same, they may differ.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The polyelectrolyte (1) of this invention has the aromatic series radical of at least one sort of bivalence which has the phenolic hydroxyl group chosen from the group of above-mentioned formula (2a) - (2b) as the repeating unit of A which has a phenolic hydroxyl group, i.e., a repeating unit. When R in formula (2a) - (2b) expresses a hydroxyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, the aralkyl radical of carbon numbers 7-12, a phenyl group, or a halogen and there is two or more R here, even if these are the same, they may differ. In p, 0-3q express the integer of 0-5.

[0010] As an alkyl group of carbon numbers 1-6, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, tert-butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a cyclohexyl radical, etc. are mentioned, for example. As an alkoxy group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group whose alkyl parts, such as a methoxy group and an ethoxy radical, are the same alkyls as the above-mentioned alkyl group is mentioned, for example. As an aralkyl radical of carbon numbers 7-12, benzyl, a phenylethyl radical, etc. are mentioned, for example and a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, etc. are mentioned as a halogen, for example.

[0011] As an example of representation of the aromatic series radical A of the bivalence which has a phenolic hydroxyl group For example, 2-hydroxy - 1, 4-phenylene, 2-hydroxy - 1, 3-phenylene, 2, 6-dihydroxy - 1, 4-phenylene, 2, 6-dihydroxy - 1, 3-phenylene, 2, 5-dihydroxy - 1, 4-phenylene, 2, 5-dihydroxy - 1, 3-phenylene, 2-methyl-5-hydroxy - 1, 4-phenylene, 2-ethyl-5-

hydroxy - 1, 4-phenylene, 2-isopropyl-5-hydroxy - 1, 4-phenylene, 2-butyl-5-hydroxy - 1, 4-phenylene, - Isobutyl-5-hydroxy - 1, 4-phenylene, 2-propyl-5-hydroxy - 1, 4-phenylene, 2-butyl-5-hydroxy - 1, 4-phenylene, 2-isobutyl-5-hydroxy - 1, 4-phenylene, 2-isoamyl-5-hydroxy - The phenylenes, [0012] which have phenolic hydroxyl groups, such as 1 and 4-phenylene 2-hydroxy - 1, 4-naphthylene, 3-hydroxy - 1, 4-naphthylene, 5-hydroxy - 1, 4-naphthylene, 6-hydroxy - 1, 4-naphthylene, 7-hydroxy - 1, 4-naphthylene, 8-hydroxy - 1, 4-naphthylene, 2, 3-dihydroxy - 1, 4-naphthylene, 5, 8-dihydroxy - 1, 4-naphthylene, 2-hydroxy - 1, 5-naphthylene, 3-hydroxy - 1, 5-naphthylene, 4-hydroxy - 1, 5-naphthylene, 6-hydroxy - 1, 5-naphthylene 7-hydroxy - 1, 5-naphthylene, 8-hydroxy - 1, 5-naphthylene, 2, 6-dihydroxy - 1, 5-naphthylene, 3, 7-dihydroxy - 1, 5-naphthylene, 4, 8-dihydroxy - 1, 5-naphthylene, 2-hydroxy - 1, 8-naphthylene, 3-hydroxy - 1, 8-naphthylene, 4-hydroxy - 1, 8-naphthylene, 5-hydroxy - 1, 8-naphthylene, 6-hydroxy - 1, 8-naphthylene, 7-hydroxy - 1, 8-naphthylene, 2, 3-dihydroxy - 1, 8-naphthylene, 4, 5-dihydroxy - 1, 8-naphthylene, 2, 7-dihydroxy - 1, 8-naphthylene, a 1-hydroxy-2,6-naphthylene group, A 3-hydroxy-2,6-naphthylene group, a 4-hydroxy-2,6-naphthylene group, A 5-hydroxy-2,6-naphthylene group, a 7-hydroxy-2,6-naphthylene group, The naphthylene which has hydroxyl groups, such as a 8-hydroxy-2,6-naphthylene group, 1, 5-dihydroxy-2,6-naphthylene group, 3, 7-dihydroxy-2,6-naphthylene group, 4, and 8-dihydroxy-2,6-naphthylene group, is mentioned. In these, the naphthylene which has a hydroxyl group is desirable and they are 2, 6-dihydroxy - 1, and 5-naphthylene more preferably.

[0013] The polyelectrolyte (1) of this invention can also have the repeating unit of B, i.e., the repeating unit which is the aromatic series radical of at least one sort of bivalence chosen from said formula (3a) - (3b) a group, besides the repeating unit of A which has a phenolic hydroxyl group. When R' in formula (3a) - (3b) expresses the alkyl group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group of carbon numbers 1-6, the aralkyl radical of carbon numbers 7-12, a phenyl group, or a halogen and there is two or more R here, even if these are the same, they may differ. In r, 0-4s express the integer of 0-6.

[0014] As an alkyl group of carbon numbers 1-6, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, t-butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a cyclohexyl radical, etc. are mentioned, for example. As an alkoxy group of carbon numbers 1-6, the alkoxy group whose alkyl parts, such as a methoxy group and an ethoxy radical, are the same alkyls as the above-mentioned alkyl group is mentioned, for example. As an aralkyl radical of carbon numbers 7-12, benzyl, a phenylethyl radical, etc. are mentioned, for example and a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, etc. are mentioned as a halogen, for example.

[0015] As an example of representation of this divalent aromatic series radical B, for example 1, 4-phenylene, 1, 3-phenylene, the 2-methyl -1, 4-phenylene, 2-ethyl -1, 4-phenylene, The 2-isopropyl -1, 4-phenylene, 2-butyl -5-1, 4-phenylene, The 2-isobutyl -1, 4-phenylene, the 2-propyl -1, 4-phenylene, 2-butyl -1, 4-phenylene, the 2-isobutyl -1, 4-phenylene, Naphthylene, such as phenylene [, such as the 2-isoamyl -1 and 4-phenylene,], 1, 4-naphthylene, 1, 5-naphthylene, 1, 8-naphthylene, 2,6-naphthylene group, 2, and 7-naphthylene, is mentioned.

[0016] Moreover, although the polyelectrolyte (1) of this invention has the above repeating units, preferably, the range of n of the range of 100-50000 and m is 0-50000, especially preferably, for n, the range of the range of 80-100000 and m of several of the n and m is usually 0-100000, and the range of m is [the range of n is 120 to 10000, and] 0-10000. Even if a certain repeat unit is the same, they may differ, and even if every m of a certain repeat unit are the same, they may differ n pieces at a time. As for n, it is desirable that it is larger than m. Moreover, n ** what kind of joint format is sufficient at a time as a certain repeat unit of whose with some m repeat units, for example, a block copolymer, random copolymers, alternating copolymers, multi-block copolymers, or graft copolymers etc. are mentioned at a time.

[0017] The above polyelectrolytes For example, the method of carrying out coupling of a GURINIYA reagent and the alkyl halide, and obtaining them, It can manufacture using well-known approaches, such as an oxidation-polymerization method and a yamamoto polymerization method. (For example, the MAKUMARI 4th edition (Tokyo Kagaku Dojin) organic chemistry [296 page (1992)] (above)) Polym. Prep. Japan Vol.48 309 (1999) J. Org. Chem., 64 2264 (1999) J. Polym. Sci. PartA, Polym. Chem. 37 3702 (1999) JP,5-70565,A etc. As for the electrolyte with

which the electrolyte which has a naphthylene radical has an oxidation-polymerization method and a phenylene group, manufacturing by the yamamoto polymerization method is desirable, according to these approaches, an electrolyte with high molecular weight is obtained, and the electrolyte membrane with which reinforcement was raised like the after-mentioned can be manufactured.

[0018] The polyelectrolyte which has a naphthylene radical by the oxidation-polymerization method first is explained about a manufacture case. As a monomer, 2, 3-dihydroxy naphthalene, 5, 8-dihydroxy naphthalene, 2, 6-dihydroxy naphthalene, 3, 7-dihydroxy naphthalene, 4, 8-dihydroxy naphthalene, 4, 5-dihydroxy naphthalene, 2, 7-dihydroxy naphthalene, 1, 5-dihydroxy naphthalene, 1, and 8-dihydroxy naphthalene etc. is mentioned, for example. These monomers may have the same substituent with explanation of said repeat unit having been shown, and these monomers may be two or more sorts of mixture. In addition, when it has the radical which can cause side reaction in a monomer (for example, when it has a hydroxyl group in the 1st place of naphthalene, the 5th place, etc.), a hydroxyl group can be protected and used using the well-known protection approach of protecting this radical by the alkoxy group, the siloxy radical, an ester group, etc. In this case, the specified substance is obtained by removing a protective group by the well-known approach after a polymerization.

[0019] In an oxidation polymerization, a catalyst is usually used. It is also possible to use a well-known catalyst system as this catalyst. For example, a metal halogenide or a metal halogenide / amine complex is used. As a metal halogenide, univalent [of metals, such as copper iron, vanadium, or chromium,] and a divalent or trivalent halogenide can be used here. As an amine, amines, such as a pyridine, a lutidine, 2-methylimidazole, N and N, N', and N'-tetramethylethylenediamine, can be used. manufacturing a metal halogenide / amine complex by mixing an amine with a metal halogenide in a solvent and under oxygen existence -- possible -- the mixed mole ratio of a metal halogenide and an amine -- a metal halogenide / amine = 1 / 0.1 - 1/200 -- it is 0.3 to about 100 preferably. [for example,]

[0020] Moreover, ferric chloride can also be used (Polym. Prep. Japan, Vol.48, 309 (1999)). Also in the object which can raise the molecular weight of a polymer and furthermore raises the below-mentioned film reinforcement further by the thing using copper / amine catalyst system (J. Org. Chem., 64, 2264 (1999), J. Polym. Sci. PartA, Polym. Chem., 37, 3702 (1999)), it is desirable.

[0021] If a catalyst is a solvent which does not receive poisoning as a solvent in an oxidation polymerization, it can be especially used without a limit. As this solvent, for example, a hydrocarbon solvent, an ether system solvent, or alcohols is mentioned. Here, as a hydrocarbon system solvent, toluene, benzene, a xylene, trimethyl benzene, tetramethyl benzene, naphthalene, a tetralin, etc. are mentioned, for example. As an ether system solvent, diethylether, diisopropyl ether, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, diphenyl ether, tert-butyl methyl ether, etc. are mentioned, for example. As alcohols, a methanol, ethanol, isopropanol, 2-methoxyethanol, etc. are mentioned, for example.

[0022] -100 degrees C - 100 degrees C of reaction temperature in an oxidation polymerization are usually about -50-50 degrees C preferably. Moreover, the approach which is mixed two or more kinds and carries out the polymerization of the monomer in manufacturing a copolymer, the approach of adding the monomer of two items, after carrying out the polymerization of one kind of monomer, etc. are mentioned. It is possible by combining using these approaches to manufacture a block copolymer, a random copolymer, an alternating copolymer, a multi-block copolymer, a graft copolymer, etc.

[0023] Next, the manufacture approach of a polyelectrolyte of having a phenylene group by the yamamoto polymerization method is explained. The dihalogen-ized aryl which the hydroxy group permuted as a monomer is usually used. As the example of representation, for example 1, 4-dichloro-2-hydroxybenzene, 1, 4-dibromo-2-hydroxybenzene, 1, 3-dichloro-4-hydroxybenzene, 1, 3-dichloro-5-hydroxybenzene, 1, 3-dibromo-4-hydroxybenzene, 1, 3-dibromo-5-hydroxybenzene, 1, 4-dichloro -2, 3-dihydroxy naphthalene, 1, 4-dibromo -2, 3-dihydroxy naphthalene, 1, 5-dichloro -2, 7-dihydroxy naphthalene, 1, 5-dibromo -2, 7-dihydroxy naphthalene, 2, 6-dichloro -1, 5-dihydroxy naphthalene, 2, 6-dibromo -2, 7-dihydroxy

naphthalene, 2, 7-dichloro -1, 8-dihydroxy naphthalene, [0024] 2, 7-dibromo -1, 8-dihydroxy naphthalene, 4, 4'-dichloro -2, a 2'-dihydroxy biphenyl, 4, 4'-dichloro -3, a 3'-dihydroxy biphenyl, 4, 4'-dibromo -2, a 2'-dihydroxy biphenyl, 4 and 4' - dibromo -3 and - dihydroxy biphenyl, and 3 '2, 2'-dichloro - 4 and 4 - dihydroxy biphenyl, and '2, 2' - dibromo -4 and 4' - dihydroxy biphenyl etc. is mentioned. These monomers may have the same substituent with explanation of said repeat unit having been shown, and these monomers may be two or more sorts of mixture. In addition, when it has the hydroxyl group which can cause side reaction in a monomer, a hydroxyl group can be protected and used using the well-known protection approach of protecting this radical by the alkoxy group, the siloxy radical, an ester group, etc. In this case, the specified substance is obtained by removing a protective group by the well-known approach after a polymerization.

[0025] The approach which is mixed two or more kinds and carries out the polymerization of the monomer in manufacturing a copolymer, the approach of adding the monomer of two items, after carrying out the polymerization of one kind of monomer, etc. are mentioned. It is possible by combining using these approaches to manufacture a block copolymer, a random copolymer, an alternating copolymer, a multi-block copolymer, or a graft copolymer. As a comonomer used here in order to manufacture a copolymer Besides the monomer mentioned above, 1, 4-dichlorobenzene, 1, 4-dibromo benzene, 1, 3-dichlorobenzene, 1, 3-dibromo benzene, 1, 4-dichloro naphthalene, 1, 4-dibromo naphthalene, 1, 5-dichloro naphthalene, 1, 5-dibromo naphthalene, 2, 6-dichloro naphthalene, 2, 6-dibromo naphthalene, 2, 7-dichloro naphthalene, A - dichloro biphenyl, and - dichloro biphenyl, and 2, 7-dibromo naphthalene, 4, and 4 '4, 4'-dibromo biphenyl, 2, and 2 '2, 2'-dibromo biphenyl etc. is mentioned. These monomers may have the same substituent with explanation of said repeat unit having been shown, and these monomers may be two or more sorts of mixture.

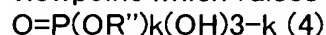
[0026] In a yamamoto polymerization method, a catalyst is usually used. as this catalyst, a tris (2 and 2'-bipyridine) nickel star's picture, dibromobis (triphenyl phosphine) nickel, etc. are used preferably also in the nickel compound of zero **, for example (JP,5-70565,A) -- for example, a hydrocarbon solvent, an ether system solvent, an amide system solvent, an acetonitrile, dimethyl sulfoxide, etc. can be used as a solvent again. As a hydrocarbon system solvent, toluene, benzene, a xylene, trimethyl benzene, tetramethyl benzene, naphthalene, a tetralin, etc. are mentioned here. As an ether system solvent, diethylether, diisopropyl ether, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, diphenyl ether, tert-butyl methyl ether, etc. are mentioned. N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, etc. are mentioned as an amide system solvent.

[0027] In a yamamoto polymerization method, although especially a limit does not have reaction temperature, 0 degree C - 100 degrees C are desirable.

[0028] In this way, this thing can also be made into the gestalt of a film although the polyelectrolyte (1) of this invention is manufactured. The thing of this gestalt is usually used as a diaphragm of electrochemistry devices, such as a fuel cell. Although there is especially no limit in the approach of manufacturing a film, the approach (the solution cast method) of producing a film from a solution condition is used preferably. Specifically a polyelectrolyte is dissolved in a suitable solvent, flow casting spreading of the solution is carried out on a glass plate etc., and a film is produced by removing a solvent. If the solvent used for film production can dissolve a macromolecule and it can remove after that, there will be especially no limit. For example, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, Aprotic polar solvents, such as a N-methyl-2-pyrrolidone and dimethyl sulfoxide, Or dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane, Chlorine-based solvents, such as a chlorobenzene and a dichlorobenzene, a methanol, ethanol, Alcohols, such as propanol, ethylene glycol monomethyl ether, Alkylene glycol monoalkyl ether, such as ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, and the propylene glycol monoethyl ether, is used suitably. Although these can also be used independently, they can also mix and use two or more sorts of solvents if needed. Especially, dimethylformamide, 2-methoxyethanol, and an alkaline water solution have the highly desirable solubility of a polymer.

[0029] Although there is no thickness of a film, its 10-300 micrometers are [especially a limit] desirable. A film thinner than 10 micrometers may not be enough as practical reinforcement, with a film thicker than 300 micrometers, membrane resistance may become large and the property of

an electrochemistry device may be insufficient. Thickness is controllable by the coating thickness to a solution concentration or substrate top. Moreover, additives, such as a plasticizer used for the usual polyelectrolyte for the purpose of various physical-properties amelioration of a film etc., a stabilizer, and a release agent, can be added to the polyelectrolyte of this invention. Moreover, it is also possible to form other polymers into a compound alloy with the macromolecule of this invention by carrying out the cast of the mixing to the same solvent etc. [0030] In the additive for polyelectrolytes, for the purpose of ion conductivity improvement etc., a low-molecular electrolyte, an acid compound, or other ion conductivity macromolecules can be added, or impregnation of the solvent can be carried out further. Although there is especially no limit in the low molecular weight compound which can be added in this invention, it is desirable to add the phosphoric-acid compound expressed with the following general formula (4) from a viewpoint which raises ion conductivity.



(R'' expresses the alkyl group of carbon numbers 1-6, or the aryl group of carbon numbers 6-12 among a formula.) k expresses 0-2. When k is 2, even if two R'' is the same, they may differ. It is here, and among a formula (4), as for k, it is desirable that it is 0 or 1, and it is 0 more preferably. When k is 1 or 2, as for R'', it is desirable that it is an alkyl group. As an alkyl group, straight chains, such as methyl, ethyl, propyl, i-propyl, n-butyl, I-butyl, sec-butyl, pentyl, cyclopentyl, hexyl, and cyclohexyl, branching, or an annular alkyl group is mentioned, for example. From a viewpoint of proton conductivity, the alkyl of the carbon numbers 1-3, such as methyl, ethyl, propyl, and i-propyl, is desirable. The alkyl group may have radicals, such as a halogen atom, an amino group, and a hydroxy group.

[0031] As an aryl group, halogenation phenyl groups, such as alkylation phenyl groups, such as a phenyl group, a tolyl group, an ethyl phenyl group, and an isopropyl phenyl group, and a BUROMO phenyl group, a naphthyl group, an anthryl radical, a phenan tolyl group, a nitrophenyl group, a chlorophenyl radical, etc. are mentioned.

[0032] k by the alkyl group as phosphoric acids of 1 [R''] For example, phosphoric-acid monomethyl ester, phosphoric-acid monoethyl ester, phosphoric-acid mono-n-propyl ester, Phosphoric-acid mono-isopropyl ester, phosphoric-acid mono-n-butylester, Phosphoric-acid mono-isobutyl ester, phosphoric-acid monochrome sec-butylester, Phosphoric-acid monochrome tert-butylester, phosphoric-acid mono-n-pentyl ester, Phosphoric-acid monochrome (1-methylbutyl) ester, phosphoric-acid monochrome (2-methylbutyl) ester, Phosphoric-acid monochrome (3-methylbutyl) ester, phosphoric-acid monochrome (1 and 1-dimethyl propyl) ester, Phosphoric-acid monochrome (2 and 2-dimethyl propyl) ester, phosphoric-acid monochrome (1, 2-dimethyl propyl) ester, phosphoric-acid mono-n-hexyl ester, phosphoric-acid monochrome (2-methyl pentyl) ester, phosphoric-acid monochrome (3-methyl pentyl) ester, etc. are raised.

[0033] k by the alkyl group as phosphoric acids of 2 [R''] For example, phosphodimethyl ester, phosphodi-ethyl ester, phosphodi-n-propyl ester, Phosphoric-acid diisopropyl ester, phosphoric-acid di-n-butyl ester, phosphoric-acid diisobutyl ester, Phosphodi-sec-butyl ester, phosphodi-tert-butyl ester, Phosphodi-n-amyl ester, phosphodi-1-methyl butyl ester, Phosphodi-2-methyl butyl ester, phosphodi-3-methyl butyl ester, ***** (1 and 1-dimethyl propyl) ester, ***** (2 and 2-dimethyl propyl) ester, ***** (1, 2-dimethyl propyl) ester, the JI n-hexyl ester of a phosphoric acid, ***** (2-methyl pentyl) ester, and ***** (3-methyl pentyl) ester are mentioned.

[0034] In the case where these k is 1 or 2, especially in respect of proton conductivity etc. Phosphoric-acid monomethyl ester, phosphoric-acid monoethyl ester, phosphoric-acid mono-n-propyl ester, Phosphoric-acid mono-isopropyl ester, phosphodimethyl ester, phosphodi-ethyl ester, Phosphodi-n-propyl ester, phosphoric-acid diisopropyl ester, or its mixture is desirable. Phosphoric-acid monoethyl ester, phosphoric-acid mono-n-propyl ester, phosphoric-acid mono-isopropyl ester, Phosphodi-ethyl ester, phosphodi-n-propyl ester, phosphoric-acid diisopropyl ester, or its mixture is more desirable, and phosphoric-acid mono-isopropyl ester, phosphoric-acid diisopropyl ester, or especially its mixture is desirable.

[0035] k is raised [phosphoric-acid monophenyl ester, phosphoric-acid mono-tolyl ester,

phosphoric-acid monoethyl phenyl ester, phosphoric-acid mono-isopropyl phenyl ester, phosphoric-acid mono-naphthyl ester, phosphoric-acid mono-anthryl ester, phosphoric-acid mono-phenan tolyl ester, phosphoric-acid mono-nitrophenyl ester, phosphoric-acid monochloro phenyl ester, phosphoric-acid mono-BUROMO phenyl ester, etc.] with an aryl group for R" as phosphoric acids of 1, for example.

[0036] By the aryl group, k is mentioned [phosphoric-acid diphenyl ester, phosphoric-acid JITORIRU ester, ***** (ethyl phenyl) ester, ***** (isopropyl phenyl) ester, phosphoric-acid dinaphthyl ester, phosphoric-acid JIAN tolyl ester, phosphoric-acid diphenane tolyl ester, ***** (nitrophenyl) ester, ***** (chlorophenyl) ester, ***** (BUROMO phenyl) ester, etc.] for R" as phosphoric acids of 2. When k is 0, (4) expresses orthophosphoric acid.

[0037] as the addition of the above phosphoric acids -- a polyelectrolyte -- receiving -- usually -- 0.001 - 10 weight twice -- desirable -- 0.01 - 5 weight twice -- it is 0.05 - 2 weight twice especially preferably. When too little [phosphoric ester], it may fully be unable to contribute to the improvement in proton conductivity, and when excessive, film reinforcement may fall, and the activity as proton conduction film for fuel cells may become difficult. The approach of carrying out immersion processing of the film of the polyelectrolyte with which the method of making a polyelectrolyte contain phosphoric acids was manufactured by the approach of adding phosphoric acids in the solution of ** polyelectrolyte and **, for example, the above-mentioned approach, at a phosphoric-acids solution etc. is raised.

[0038] Moreover, in this invention, for a fuel cell application, in order to make water management easy at the others other than the above additives, adding an inorganic or organic particle as a water retention agent is also known, and these can be used, unless it is contrary to the object of this invention. This can also be constructed for it a bridge and used for the polyelectrolyte of this invention. For example, the mechanical strength of a film etc. may be improved by constructing a bridge by the approach of irradiating the approach of using a cross linking agent for the film which consists of a polyelectrolyte of this invention, an electron ray, a radiation, etc.

[0039] As an approach of making it construct a bridge using a cross linking agent, the polyelectrolyte and cross linking agent of this invention can be dissolved into a solvent, for example, a film can be obtained by the above-mentioned cast film production, and the approach of making it construct a bridge etc. can be mentioned by the approach of promoting bridge formation of irradiating heating and light. As a cross linking agent, what has two or more functional groups can be used for intramolecular, and a hydroxy alkylene group, a halogenation alkylene group, an allyl group, etc. can be used as a functional group, for example. As such a cross linking agent, 1, 3-bis(hydroxymethyl) benzene, 1, 4-bis(hydroxymethyl) benzene, 2, a 6-bis(hydroxymethyl) phenol, 2, 6-bis(hydroxymethyl)-p-cresol, 1, 3-bis(halogenation methyl) benzene, 1, 4-bis(halogenation methyl) benzene, 2, a 6-bis(halogenation methyl) phenol, 2, 6-bis(halogenation methyl)-p-cresol, 1, 3-bis(allyl compound) benzene, 1, 4-bis(allyl compound) benzene, 2, 6-bis(allyl compound) phenol, 2, and 6-bis(allyl compound)-p-cresol etc. can be mentioned. As a halogen, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom can be mentioned. In these cross linking agents, it is 1, 3-bis(hydroxymethyl) benzene, 1, 4-bis(hydroxymethyl) benzene, 2, 6-bis(hydroxymethyl) phenol, 2, and 6-bis(hydroxymethyl) p-cresol preferably, and is 2 and 6-bis(hydroxymethyl)-p-cresol especially preferably.

[0040] Into a polyelectrolyte and the solution of a cross linking agent, it is also possible to use the catalyst which promotes bridge formation, and **, for example, an acid catalyst, a base catalyst, etc. are used. As an acid catalyst, aromatic series sulfonic acids, such as aliphatic carboxylic acid, such as aromatic series sulfonic acids, such as aliphatic series sulfonic acids, such as methansulfonic acid and ethane sulfonic acid, and benzenesulfonic acid, and an acetic acid, and a benzoic acid, etc. are mentioned. As a base catalyst, aromatic amines, such as fatty amines, such as triethylamine, N and N, N', and N'-tetramethylethylenediamine, and a pyridine, etc. are mentioned. About 50-200 degrees C of temperature in the case of heating and promoting crosslinking reaction are usually 80 degrees C - about 150 degrees C preferably. Heating time is usually about 60 - 600 minutes preferably about 1 to 1000 minutes. Here, progress of crosslinking reaction can be judged by investigating the solubility of the film before and behind processing. If it has insolubilized after the film which was dissolving before processing

processing, it can be judged that crosslinking reaction is advancing.

[0041] Moreover, the polyelectrolyte of this invention can also be used for a porous film and a porous sheet, impregnation-compound-izing on them. The film and sheet of the porosity to be used serve as a base material which sinks in a polyelectrolyte, and are used for the further improvement in the reinforcement of a polyelectrolyte, or flexibility and endurance. Therefore, although it can depend and use for the configuration and construction material if the above-mentioned purpose of use is filled. When using it good as a diaphragm of a polymer electrolyte fuel cell is borne in mind, As a configuration of porous membrane, 3-30 micrometers of 0.01-10 micrometers of 0.02-7 micrometers and voidage of 5-20 micrometers and an aperture are 30 - 95% 20 to 98% still more preferably preferably 1-100 micrometers of thickness. If the thickness of porous membrane is too thin, the effectiveness of the reinforcement on the strength after compound-izing or the reinforcement effectiveness of giving flexibility and endurance will become inadequate, and it will become easy to generate gas leakage (cross leak). If thickness is too thick, electric resistance becomes high and the obtained bipolar membrane is not desirable as a diaphragm of a polymer electrolyte fuel cell. If an aperture is too small, the impregnation of a polyelectrolyte will become very difficult, and if too large, the reinforcement effectiveness to a polyelectrolyte will become weak. If voidage is too small, the resistance as polyelectrolyte film will become large, and if too large, generally the reinforcement of the porous membrane itself will become weak, and it will be hard coming to obtain the reinforcement effectiveness.

[0042] As construction material of such porous membrane, if an example is taken in a heat-resistant viewpoint and the reinforcement effectiveness of physical reinforcement, an aliphatic series system macromolecule or a fluorine-containing macromolecule is desirable. Here, although polyethylene, polypropylene, ethylene propylene rubber, etc. are mentioned as an aliphatic series system giant molecule which can be used suitably, it is not limited to these. In addition, the polyethylene said here is the polymer of the ethylene system which has the crystal structure of polyethylene, for example, contains the copolymer of the ethylene and the alpha olefin which are specifically called straight chain-like low density polyethylene (LLDPE) etc. also including the copolymer of ethylene and other monomers. Moreover, polypropylene here is the polymer of the propylene system which has the crystal structure of polypropylene, and contains a propylene system block copolymer, a random copolymer, etc. which are generally used (these are copolymers with ethylene, 1-butene, etc.).

[0043] Moreover, as a fluorine-containing macromolecule, the well-known thermoplastics which has at least one carbon-fluorine association is used for intramolecular without a limit. Usually, the thing of the structure where most aliphatic series system most [all or] of a hydrogen atom were permuted by the fluorine atom is used suitably. Although poly trifluoro ethylene, polytetrafluoroethylene, polychlorotrifluoroethylene resin, Pori (tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene), Pori (tetrafluoroethylene-perfluoro-alkyl ether), polyvinylidene fluoride, etc. will be mentioned if the fluoro resin which can be used suitably is illustrated, it is not limited to these. Among these, in this invention, polytetrafluoroethylene and Pori (tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene) are desirable and especially polytetrafluoroethylene is desirable. Moreover, 100,000 or more things have [these fluoro resin] good [of a mechanical strength] to desirable average molecular weight.

[0044] There is especially no limit in the compound-ized approach of of such a porous membrane and a polyelectrolyte. The approach of drying a solvent and obtaining bipolar membrane after sinking in porous membrane into a polyelectrolyte solution and taking out porous membrane, Although the method of applying a polyelectrolyte solution to porous membrane, contacting a polyelectrolyte solution to the approach and porous membrane which are made to dry a solvent and obtain bipolar membrane under reduced pressure, carrying out impregnation of the solution into a porous membrane hole by returning to ordinary pressure after that, drying a solvent, and obtaining bipolar membrane etc. is illustrated as the compound-ized approach It is not limited to these. [0045] Although it is possible to mention various ion as ion which can conduct the polyelectrolyte in this invention, it is cations, such as a proton, a lithium ion, sodium ion, potassium ion, and caesium ion, preferably, and they are a proton and a lithium ion still more preferably.

[0046] Next, the fuel cell of this invention is explained. The fuel cell of this invention can be manufactured by joining a catalyst and the conductive matter as a charge collector to both sides of a polyelectrolyte film. Although there is especially no limit and a well-known thing can be used as this catalyst if an oxidation reduction reaction with hydrogen or oxygen is activable, it is desirable to use the particle of platinum. The particle of platinum is often supported by the shape of a particle and fibrous carbon, such as activated carbon and a graphite, is used, and is used preferably. Although a well-known ingredient can be used also about the conductive matter as a charge collector, the carbon nonwoven fabric or carbon paper of porosity nature is desirable in order to convey material gas to a catalyst efficiently. About the method of joining the carbon which supported the platinum particle or the platinum particle to the carbon nonwoven fabric or carbon paper of porosity nature, and the method of joining it to an ion conductivity high polymer film, it is J., for example. Electrochem.Soc.: Electrochemical Science and Technology 135 (9) 2209 (1988) The approach that the approach indicated is well-known can be used.

[0047]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited at all by these examples. In addition, the proton conductometry was measured by the alternating current impedance method in 90% (90%RH) of relative humidity, 70% (70%RH) of relative humidity, and 50% (50%RH) of relative humidity using 1287 mold high performance POTENSHO / galvanostat (solar TRON company make), and 1260 mold impedance gain / face analyzer (solar TRON company make) at 80 degrees C among the thermostat.

[0048] 12.0mg (0.12mmol) of cuprous chlorides, N and N, N', N'-tetramethylethylenediamine 14.0mg (0.12mmol), and 2-ethoxyethanol 60ml were put into 500ml Erlenmeyer flask of composition of example 1 (a) Pori (2, 6-dihydroxy -1, 5-naphthylene), and it stirred for 30 minutes at the room temperature under atmospheric air. Subsequently, 2 and 6-dihydroxy naphthalene 2.11g (13.2mmol) was added, and 90h stirring was performed at the room temperature under atmospheric air. After stirring, reaction mixture was supplied to 1 N-HCl, the polymer was deposited, filtration and desiccation were performed, and it obtained 2.20g of polymers. It was checked that the obtained polymer is Pori (2, 6-dihydroxy -1, 5-naphthylene) (A) as a result of ^{13}C -NMR and ^1H -NMR measurement. The measurement result of the molecular weight by the GPC measurement which used DMAc as the expansion solvent, and number average molecular weight were 27000 in polystyrene conversion. The tough film with a thickness of 211 micrometers was obtained by dissolving obtained Pori (2, 6-dihydroxy -1, 5-naphthylene) in dimethylformamide by about 10% of the weight of concentration, casting into a petri dish, drying at 80 degrees C, and removing a solvent. The proton conductivity of a film is shown in a table 1.

[0049] (A) 0.200g obtained in the example 2 example 1 was dissolved in DMF 3ml, 0.146g (85 % of the weight) of phosphate water solutions was added further, and it mixed thoroughly. The obtained mixed liquor was cast into the petri dish, and the 178-micrometer tough film (B) was obtained by making it dry at 80 degrees C for 12 hours. The proton conductivity of a film is shown in a table 1.

[0050] (A) obtained in the example 3 example 1 --g [0.300] and 2, and 6-dihydroxy methyl-4-cresol 0.033g was dissolved in DMF 6ml, and it considered as the homogeneity solution. Methansulfonic acid was cast into 0.05g, in addition a petri dish at this. the room temperature after drying this at 80 degrees C, removing a solvent and heating at 130 more degrees C for 3 hours -- 1-N sodium-hydroxide water solution -- subsequently 1-N hydrochloric acid washed and the 85-micrometer tough film (C) was obtained. The obtained film is insoluble to DMF and carrying out crosslinking reaction was checked. The proton conductivity of a film is shown in a table 1.

[0051] The film (C) obtained in the example 4 example 3 was immersed in the phosphoric-acid 85wt% solution overnight. The phosphoric acid which has adhered this to the front face of a film after ejection was removed by washing in cold water, and the film (D) was obtained by drying. The phosphoric-acid content calculated from the amount of film weight increase before and behind immersion was 5.5 % of the weight. The proton conductivity of a film (D) is shown in a table 1.

[0052]

[A table 1]

	プロトン伝導度 (S/cm)		
	90%RH	70%RH	50%RH
実施例1	2.1×10^{-3}	1.6×10^{-4}	
実施例2	6.0×10^{-2}	4.0×10^{-2}	5.2×10^{-3}
実施例3	1.5×10^{-3}	2.4×10^{-4}	
実施例4	4.7×10^{-3}	3.6×10^{-3}	1.4×10^{-3}

[0053] Example 5 10mg (the amount of platinum support = 30wt%) of platinum support carbon particles of fuel cell characterization marketing was mixed with Nafion(Aldrich make, 5wt%, alcohol / water mixed solution)0.1ml, and it considered as the shape of a paste, and applied to the carbon textile fabrics of the porosity nature of 2 5cm, this was dried, and the electrode was created. Thus, one sheet joined at a time to both sides of the film (D) obtained in the example 4, using the created electrode two sheets. To one field of this zygote, the humidification hydrogen gas of 0.1MPa(s) was kept at another field, the sink and this zygote were kept for the humidification oxygen gas of 0.1MPa(s) at 80 degrees C, and the generation-of-electrical-energy property was measured. Current density in case 0.71V and the electrical potential difference of a cel electrical potential difference in case current density is 100 mA/cm² are 0.25V was 350 mA/cm².

[0054]

[Effect of the Invention] According to this invention, polyelectrolytes other than a perfluoro sulfonic-acid system, the aromatic series polyether system which has a sulfonic group, and a phenolsulfonic acid system can be offered.

[Translation done.]